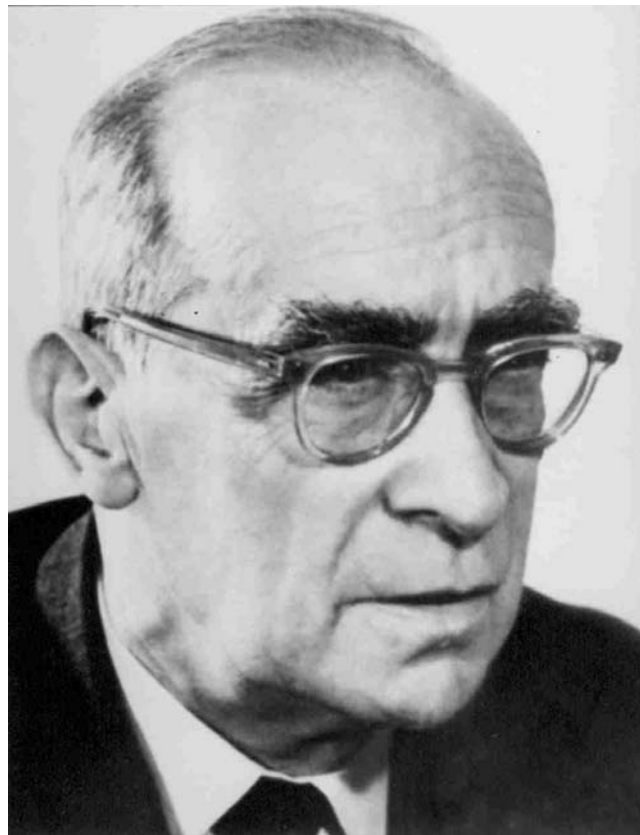


**INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE UND THEORETISCHE CHEMIE**

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg



25 Jahre Ehrenpromotion von

**Prof. Dr. Günter Scheibe**

24.11.1893 – 31.05.1980

## **Prof. Dr. Friedrich Dörr**

Festvortrag gehalten am 30.4.1991

Meine Damen und Herren,

Herrn Prof. Jaenicke haben wir glücklicherweise "life und live" unter uns. Herr Prof. Günter Scheibe, dessen wir nun gedenken wollen, starb im Jahre 1980, im Alter von fast 87 Jahren, zuletzt leider sehr geplagt durch die parkinsonsche Lähmung.

Ich will ihn mit einer Fotografie Ihnen vorstellen bzw. ins Gedächtnis rufen. Wir gedenken seiner heute in Erinnerung daran, daß ihm vor nun 25 Jahren die Ehrendoktorwürde dieser Fakultät verliehen wurde. Dies ist aber nicht die einzige Beziehung, die Herrn Scheibe mit der Friedrich-Alexander-Universität verbindet. Aber beginnen wir von vorne:

Günter Scheibe wurde 1893 in München geboren als Untertan von König Otto, dem Unnummerierten. Dieser König Otto, Bruder des 1886 ertrunkenen (oder ertrunken wordenen) Märchenkönigs und Schlösserbauers, hat nie selbst regieren dürfen, wegen geistiger Behinderung. Für ihn tat dies sein energischer Onkel Luitpold, heute noch den Briefmarkenfreunden als Prinzregent im Jägerhut bekannt. Der verweste den bayerischen Thron so lange, bis ihn anno 1913 sein eigener Sohn im jugendlichen Alter von 67 Jahren als Ludwig III besteigen durfte. Der war sehr beliebt und es gibt eine Reihe von hübschen Anekdoten um ihn. Scheibes Großvater war ein so hoher Eisenbahnbeamter, daß er zu Feiern am Hofe Zutritt hatte. Von ihm ist folgende Geschichte weitergegeben worden: im "Simplizissimus", der beachtlich frechen Zeitschrift, war eine Karikatur: Ludwig III, wie ihn die Münchener von seinen täglichen Spaziergängen kannten, in völlig zerknitterten Hosen. Unterschrift: Ludwig der Vielfältige. Ein eifriger Adjutant wollte etwas gegen diese Majestätsbeleidigung unternehmen, aber der König bremste ihn mit dem Argument: schauen's, wenn er mich mit einer Bügelfalte gezeichnet hätte, hätte er drunter geschrieben: "Ludwig der Einfältige".

Günter Scheibes Vater war Hals-Nasen-Ohrenarzt und man wohnte standesgemäß südlich Solln am Isarhang, auf der Ludwigshöhe. Im selben Jahr, 1893, kam Thomas Mann nach München und fand, daß "München leuchtet".

Dieses Prädikat nehmen die Münchener fast jeder politischen Couleur auch heute noch in Anspruch. Thomas Mann hat übrigens auch verwandtschaftliche Beziehungen zur Physikalischen Chemie: seine Frau Katja war eine geborene Pringsheim und es gibt zwei bekannte Spektroskopiker in der Familie: den E(rich? rnst?) Pringsheim, der mit Otto Lummer den Schwarzen Strahler so gut ausgemessen hat, daß Max Planck seine Strahlungsformel daran justieren konnte, und den Paul Pringsheim, der ein bekanntes Buch über Lumineszenz verfasst hat.

Auch noch in Scheibes Geburtsjahr zogen die ersten sozialdemokratischen Abgeordneten in den bayerischen Landtag ein; mindestens bis Waldemar v. Knoeringen sprachen viele von der königlich-bayerischen Sozialdemokratie. Soviel zur Stimmung in München in der sogenannten "guten alten Zeit." Günter Scheibe besuchte das humanistische Theresiengymnasium und begann dann das Studium der Chemie an der Münchener Ludwig-Maximilians-Universität. Als sein Vater zum Leiter der HNO-Klinik hier in Erlangen berufen wurde, wechselte auch der Sohn hierher. Hier schloß er Bekanntschaft u.a. mit Ernst Penzoldt, dem Dichter und Bildhauer, der in seinen idyllischen Geschichten manche Bürger der Stadt so erkennbar beschrieb, daß es viel Gelächter und viel Ärger gab. Scheibe promovierte am 8. November 1918 bei Otto Fischer (-wieviele Fischer gibt es eigentlich in der Chemie? -); Thema der Dissertation: "Zur Kenntnis der Cyanine (Chinocyanine)." (Abb.1). Auf der S.14 ist zu sehen, daß er damals schon die Spektroskopie als Hilfsmittel benützte. Cyanine begleiteten ihn sein Leben lang.

Das Datum, 8. November 1918, ist historisch, nicht so sehr wegen Scheibes Promotion, sondern weil am selben Tag in München die Räterepublik ausgerufen wurde. Ludwig III ging auch an diesem Tag unterm Volk spazieren, bis ein Soldat mit roter Armbinde zu ihm sagte: "Majestät, jetzt gehen's besser hoam, sonst kannt Eahna was zuastößn". Ein paar Tage später ging Ludwig nach Ungarn in das Exil; als er 1923 starb, holte ihn die sozialistische Regierung Bayerns heim und gewährte ihm ein Staatsbegräbnis. Am Tag nach Scheibes Promotion mußte Kaiser Wilhelm II abdanken, 2 Tage später kapitulierte die deutsche Armee in Compiègne.

Günter Scheibe hatte mit dem Kriegsdienst Glück gehabt: er war ganze 5 Wochen Soldat und wurde wegen eines Herzfehlers entlassen. Diesen Herzfehler hat er dann in großer Munterkeit noch über 60 Jahre mit sich herumgetragen.

Nach der Promotion ging Scheibe auf Wanderschaft: Staatslabor München, Medizinische Akademie Düsseldorf, dann wieder Erlangen. Hier habilitierte er sich 1922 mit einer Arbeit über die Konstitution organischer Farbstoffe. Aus

seiner Zeit als Privatdozent erzählte er folgendes Geschichtchen: auf einem Damenkränzchen der Philosophischen Fakultät, die damals die Chemie noch bei sich duldeten, wurde seine junge Frau von einer Frau Professor angesprochen: "Das Hütchen, das Sie da tragen, kann sich Ihr Mann eigentlich noch nicht leisten." Ich nehme an, daß die Probleme hier heute wo anders liegen.

Bald betraute Max Busch Herrn Scheibe mit der Aufgabe, am "Institut für Angewandte Chemie" eine physikalisch-chemische Abteilung einzurichten, als deren Leiter er 1924 zum Extraordinarius ernannt wurde (also mit 31 Jahren). Ich habe hier Kopien aus dem Kollegienbuch eines Studenten<sup>1</sup> vom Sommersemester 1923 und vom Wintersemester 1924/25. (Abb. 2 + 3). Daraus können Sie

- 1) die Wochenstunden in der Chemie-Ausbildung,
- 2) den Anteil an Physikalischer Chemie, gelesen von Günter Scheibe, und
- 3) die Höhe der Hörgelder vor (1923)<sup>2</sup> und nach dem Ende der Inflation (1924) ersehen.

-----  
<sup>1</sup>Dr. Otto Fuchs, später Assistent bei K. L. Wolf in Kiel, dann in der Industrie, (FW Hoechst)

<sup>2</sup>Die beiden nichtspezifizierten Posten scheinen Steigerungsbeträge zu sein. Interessant ist auch die politische Vorlesung "Folgen des Versailler Vertrages."  
-----

Aus dieser Zeit stammen Arbeiten über Lösungsmittelleffekte auf Spektren, Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten. 1928 begann Scheibe daneben mit der Entwicklung von Methoden zur quantitativen Emissionsspektalanalyse. Von Metallen, später auch von Gläsern. Diese Untersuchungen wurden bis zu seiner Emeritierung fortgesetzt; sie brachten wegen ihrer praktischen Bedeutung beträchtliche Drittmittel ein.

1928 war Scheibe auch für ein paar Monate Gast bei James Franck am II. Physikalischen Institut in Göttingen, wo sich in der Jugendzeit der Quantenphysik die modernsten Geister trafen; darunter war auch der jüngere Gerhard Herzberg. Scheibe entdeckte dort die sog. Elektronen-Affinitätsspektren der Halogenionen in Lösung und deutete sie gemeinsam mit Franck auf der Basis von Vakuum-UV-Messungen an Methylhalogeniden, die er gleichzeitig gemeinsam mit Herzberg maß - alles mit den damals verfügbaren Mitteln, meist photographisch, aber mit einer Präzision, daß diese alten Spektren noch heute in Katalogen bestehen können.

Er wurde damit so bekannt, daß er bald Rufe nach Prag und nach Kiel erhielt, die er jedoch ausschlug. 1932 aber reizte ihn die Aufgabe, an der Technischen Hochschule München ein Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie einzurichten. An der Universität München gab es bereits ein solches unter Leitung von Kasimir Fajans. An der TH existierte seit etwa 1912 ein Extraordinariat für Angewandte Elektrochemie. Der Inhaber hieß Hofer und in alten Papieren konnte ich lesen, daß er neben einem Jahresgehalt von (ich glaube) etwa 6000 M noch etwa 10.000 M an Hörgeldern und Vergütungen bezog. Das entspräche auf damals erhältliche Waren und Dienstleistungen bezogen, heute gut 150.000 DM. Ein Auto hätte sich Herr Hofer wahrscheinlich dennoch nicht leisten können.

In Scheibes Münchener Institut wurde ein breites Spektrum von Themen bearbeitet. Im Zentrum aber stand immer die Spektroskopie.

Von seinen Ergebnissen wirkt die Entdeckung der reversiblen Assoziation des Pseudoisocyanins ( $\Psi$ ) bis heute nach. Er berichtete darüber erstmals vor der Münchener Chemischen Gesellschaft im November 1936. Das Phänomen ist das Auftreten einer ungewöhnlich schmalen, intensiven Absorptionsbande ohne Schwingungsbegleiter, in wässrigen Lösungen von  $\Psi$  bei Konzentrationen über  $10^{-3}$  M. Das erste publizierte Spektrum (Naturwiss. 1937) ist in der Abb. 4 wiedergegeben. Es zeigt die dramatische Veränderung zwischen den Kurven (2),  $10^{-4}$  M und (1),  $10^{-2}$  M, und zugleich die Qualität der damaligen Spektrometrie. Scheibe deutete den Effekt gleich richtig als Folge einer hohen Assoziation über Nebenvalenz-Kräfte, verärgerte aber mit seiner Bezeichnung "reversible Polymerisation" eine Reihe Leute, die Polymerisation nur als Hauptvalenz-Verknüpfung verstanden haben wollten. Wie's so geht, hat bei Kodak in England der Herr Jelley im selben Jahr einen analogen Effekt an Farbstoff-Adsorbaten entdeckt, die er im Zusammenhang mit der photographischen Sensibilisierung studierte. Die in solchen Dingen immer flotteren Angelsachsen nannten die neue Assoziat-Absorption Herrn Jelley zu ehren gleich J-Banden, und dabei blieb es. Diese Cyanin-Aggregate sind bis heute von wesentlicher Bedeutung in der spektralen Sensibilisierung von Silberhalogenid-Emulsionen. Scheibe und seine Mitarbeiter haben innerhalb kurzer Zeit viele ihrer Eigenschaften untersucht: ihre spezifische Adsorption an Substrate; die hohe Viskosität mit Strömungsdichroismus; Säure-Base-Gleichgewichte; ihre Resonanzfluoreszenz und deren Löschung durch sehr verdünnt eingebaute Gastmoleküle. Aus dem zuletzt genannten Effekt schloß Scheibe auf eine verlustlose Energiefortleitung über die Assoziat-Kette. Edward Teller (der nachmalige "Vater der Wasserstoffbombe") beschrieb dies als erster theoretisch in einem Excitonenmodell. Fragen nach der minimalen Kettenlänge für das Auftreten der J-Bande, nach der Kohärenzlänge der

delokalisierten Excitonen, nach der räumlichen Struktur der Aggregate, haben zu zahlreichen Arbeiten Anlaß gegeben, wie: Röntgen- und Elektronenbeugung an Adsorbaten; Fluoreszenz-Abklingzeiten im Picosekundenbereich; nichtlineare Effekte bei hoher Laserintensität; Photonenecho; spektrales Lochbrennen; sie haben viele Erkenntnisse gebracht und immer noch ist die  $\Psi$ -Kuh nicht leergemolken.

Eine nützliche neue Anwendung tat sich auf, als Mitarbeiter um 1958 die J-Assoziat-Bildung bei spezifischer Adsorption an biologische Makromoleküle, insbesondere an Mucopolysaccharide, beobachteten. Heute ist dies ein Routine-Test; insbesondere in bezug auf Insulin erscheinen noch jährlich im Schnitt 3 Arbeiten.

Sicher war es ein günstiger Zufall, daß Herr Scheibe gerade auf das Pseudoisocyanin stieß. Kein Zufall aber war es, daß er mit Phantasie und Kombinationsgabe, mit Fleiß und mit experimentellem Geschick daraus ein universelles Sportgerät für Farbstoff-Chemiker und Molekülphysiker entwickelte.

Herr Scheibe liebte Diagramme, in denen, mehr nach Intuition als nach Plan, irgend zwei Größen - notfalls logarithmiert gegeneinander aufgetragen eine Gerade ergeben und damit auf eine einfache Korrelation hindeuten. So fand z.B. Frau Dora Brück um 1950 bei mehr als einem Dutzend Trimethincyaninen sehr verschiedener Struktur, deren langwellige Absorptionsbande von 400 bis 580 nm variierte, einen verblüffend linearen Zusammenhang zwischen dem pK-Wert der Entfärbung durch Protonen, d.h. also der Protonierungs-Enthalpie, und der ersten Elektronen-Anregungsenergie, hv. Ähnliches gilt für die Redox-Potentiale von Carbonylverbindungen. Versuche einer einfachen Erklärung dieser Beobachtung im Orbitalbild schlugen fehl, aber es gab Anlaß zur Suche nach weiteren Merkwürdigkeiten. Eine davon ist die, daß die Ionisierung aus dem ersten angeregten Elektronenzustand sehr vieler, und besonders auch großer, Moleküle nahezu gleich dem entsprechenden Wert beim einfachsten chemischen Gebilde, dem Wasserstoffatom, ist, nämlich  $\cong 3,4$  eV. Man kann damit gute Abschätzungen für die Energetik photochemischer Elektronentransferreaktionen machen. Hermann Hartmann hat diese Merkwürdigkeit als Scheibe-Regel bezeichnet und sie mit einem erweiterten MO-Modell scheinbar erklärt; sein Modell führte aber zu gravierenden Widersprüchen mit anderen Tatsachen.

Ich habe versucht mit diesem Ausschnitt aus Scheibes Forschungsaktivitäten seine Zielsetzung und seine Methoden zu illustrieren. Es gibt viele Nebenäste, die von seinen Schülern zu kräftigen Ablegern kultiviert worden sind. Aus der photographischen Gruppe ging ein halbes Dutzend führender Mitarbeiter der

Agfa und der Lehrstuhl für wissenschaftliche Photographie hervor, der mit Helmut Frieser hohes Ansehen errang. Aus Walter Hoppes Röntgengruppe stammt Robert Huber, der Nobelpreisträger von 1988. Herr Zimmermann wird Ihnen nachher sein Forschungsgebiet selbst vorstellen. Statt mit dieser Aufzählung fortzufahren, will ich jetzt aber lieber noch auf Scheibes Persönlichkeit und seine Art des Umgangs mit Mitarbeitern eingehen.

Herr Scheibe war stets freundlich und gutmütig, im Benehmen ein Gentleman. Folgende Geschichte, die ich selbst erlebt habe, ist für ihn charakteristisch: in seinem Dienstzimmer stand an der Rückwand ein altes Sofa, auf dem er nach dem Essen zu ruhen pflegte. Hinter der Wand begann ein bombengeschädigter Bauteil. Als dieser abgerissen wurde, brach plötzlich eine Baggerschaufel genau über dem ruhenden Professor durch die Wand. Wie durch ein Wunder bekam er aber nur Sand und Staub ab. In der nächsten Minute kam der Baggerführer bleich und stotternd in das Zimmer. Herr Scheibe streckte ihm die Hand entgegen und sagte: "da haben wir zwei ja Glück gehabt" und gab ihm ein paar Mark für ein Bier.

Zu Mittag aß Scheibe bescheiden mit ein paar Doktoranden oder Assistenten beim Metzger Murr oder im "Weißen Kreuz." Kaum saß er, malte er schon Formeln auf die Serviette. In den letzten Jahren war es immer das Pseudoisocyanin mit dem Angriff eines Protons. Die Kellnerin Frieda, selbst eine alte Münchener Institution, sagte eines Tages zu mir: "jetzt werd' er alt, Euer Professor, jetzt malt er jeden Tag das gleiche."

Aus dieser Geschichte ersieht man, daß er hinter einem Problem ganz hartnäckig her war. Aber er drängte niemanden zu knechtischer Arbeit. Vielmehr gab er Anstöße und munterte durch sein Beispiel auf, die Phantasie zu gebrauchen. Jedem, der eine eigene Idee verfolgen wollte, auch wenn sie nicht auf Scheibes Linie lag, gab er Raum und nach Möglichkeit Mittel dazu. Hier sitzen eine ganze Reihe Leute, die diese Freiheit erfolgreich nutzten. Nur wenige verirrten sich oder verhedderten sich, weil ihre Leine für sie allzu lang war.

Scheibe liebte Literatur und Musik, und er wanderte gerne mit uns im Isartal und in den Vorbergen.

Von seinem Wirken über die Hochschule hinaus und von den Ehrungen, die ihm zuteil wurden, will ich jetzt nur noch kurz aufzählen:

Günter Scheibe war Mitbegründer der Zeitschrift "Spectrochimica Acta" und Mitherausgeber der "Berichte der Bunsengesellschaft"; er war Mitglied im Ständigen Ausschuß dieser Gesellschaft, im Vorstand der Fraunhofer-Gesellschaft, des Deutschen Spektroskopiker-Ausschusses und des Deutschen

Museums. Dort war er maßgeblich an der Modernisierung der chemischen Abteilung beteiligt. Er war außerdem Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und der Deutschen Akademie der Naturforscher, Leopoldina. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verlieh ihm die Liebig-Denk Münze und das Land Bayern den Bayerischen Verdienstorden, den er gegen den Protest seines jüngsten Sohnes gerne annahm. Besonders hoch aber schätzte er die Auszeichnung mit dem Ehrendoktor, zuerst 1963 durch die Universität München und dann 1966 durch diese Universität. Und damit sind wir nun wieder beim Anfang und zugleich am Ende meiner Geschichte.

*Herrn Kollegen F. Dörr zur Erinnerung  
an gemeinsame Betrachtungen der  
Natur überreicht von J. Scheibe*

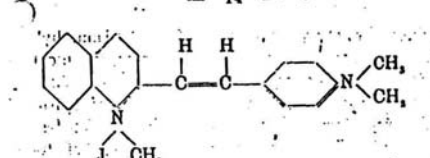
**Zur Kenntnis der Cyanine  
(Chinocyanine).** 18. 11. 68  
50 Jahre  $\Psi$

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
hohen Philosophischen Fakultät  
der  
Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen  
vorgelegt  
von  
**Günter Scheibe**  
aus München.

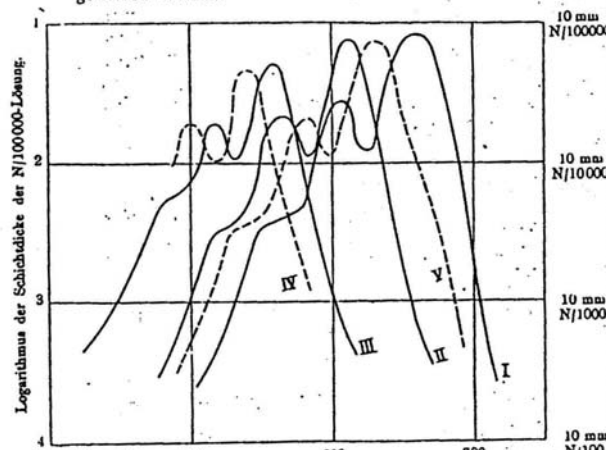
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1918.

Erlangen.  
K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Jung & Sohn  
1918.

- 14 -



von Alkalien sehr leicht gespalten wird und sich dadurch von allen Cyaninen unterscheidet. Ferner konnte das sekundäre Amin bisher in keinem Cyanin nachgewiesen werden.



- I. Dicyanin aus 2,4,6-Trimethylchinolinjodäthylat.
- II. Pseudodicyanin aus 2,4,6-Trimethylchinolinjodäthylat.
- III. Iocyanin aus Chinolinjodäthylat.
- IV. Pseudoiocyanin aus 2-Methyl-4-Phenylchinolinjodäthylat und 4-Phenylchinolinjodäthylat.
- V. Pseudodicyanin aus 2-Methyl-4-Phenylchinolinjodäthylat.



B. UNIVERSITÄT ERLANGEN

KOLLEGIEN-BUCH

(Familien- u. Rufname) Juchn Otto  
 geboren zu Klaardt h. Bunde a. d. Hdt.  
 geboren am 26. März 1905  
 Staatsangehörigkeit: Bayern  
aut. Chem.  
nr. N. 7. 1905/06. 1. 1. 1.

Zur Beachtung!

Eine Vorlesung gilt nur dann als belegt, wenn ihr Eintrag im Kollegienbuch von der Honorarjen-Rendatur bescheinigt ist.

Genau Bezeichnung der Vorlesungen etc.	Wochenstunden	Namen der Dozenten	Betrag von Hon.-Rett einzusetz
Sommer- Winter- Sem. 19 23			Hon.-Pflicht
Organische Chemie	4	St. Fischer	2000
Prakt. Übungen im chem. Laboratorium			
Vollpraktikum	40	St. Fischer	98 00
Analytische Chemie u. Massanalyse	2	St. Heinrich	1000
Angewandte Physik aus d. phys. Chemie I. Teil	1	St. Scheibe	500
Elemente der Differential- und Integralrechnung	2	St. Tietze	1000
Folgen der Variablen Kontray	1	St. Lenz	
			200
			2000
<u>10500</u>			

Genau Bezeichnung der Vorlesungen etc.	Wochenstunden	Namen der Dozenten	Betrag von Hon.-Rett einzusetz
Sommer- Winter- Sem. 19 24/25			Hon.-Pflicht
Prakt. Übungen im chem. Laboratorium			
Vollpraktikum	40	Fischer	75
Analytische Chemie	2	Heinrich	5
Physikalische Chemie	2	Scheibe	5
			30
			16
			<u>131</u>

*Reprint*

- 230

Über reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden (III)<sup>1</sup>.

Die in zwei früher erschienenen Arbeiten beschriebenen Erscheinungen an den Absorptionsspektren von Farbstoffen<sup>1</sup> konnten nun am Pinacyanol und  $\eta$ -Isocyanin genauer untersucht und unsere bereits geäußerten Erklärungen weiter gestützt werden. Die quantitative Durchmessung des Absorptionsspektrums des Pinacyanolchlorids bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen ergab, daß das Band bei  $16680 \text{ cm}^{-1}$  der monomolekularen, dissoziierten Form des Farbstoffs zukommt. Bei Konzentrationen größer als  $10^{-6}$  molar erniedrigt es sich, und es verstärkt sich ein 2. Band bei  $18250 \text{ cm}^{-1}$ , das einem bimolekularen Farbstoffion angehört. Steigt die Konzentration über  $10^{-5}$  molar, so tritt immer deutlicher ein 3. Band bei  $19600 \text{ cm}^{-1}$  hervor, das von einer höher molekularen Form herrührt, die mindestens 10 Farbstoffmoleküle im Polymerisat enthält. Bei einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-3}$  molar sind die beiden ersten Banden fast verschwunden, der ganze Farbstoff liegt in der hochpolymeren Form vor.

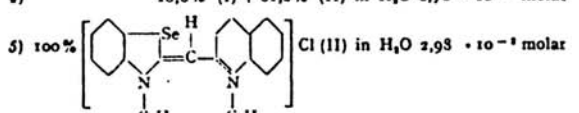
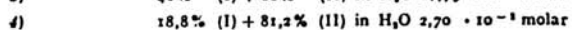
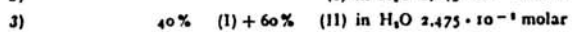
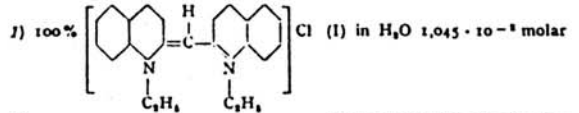
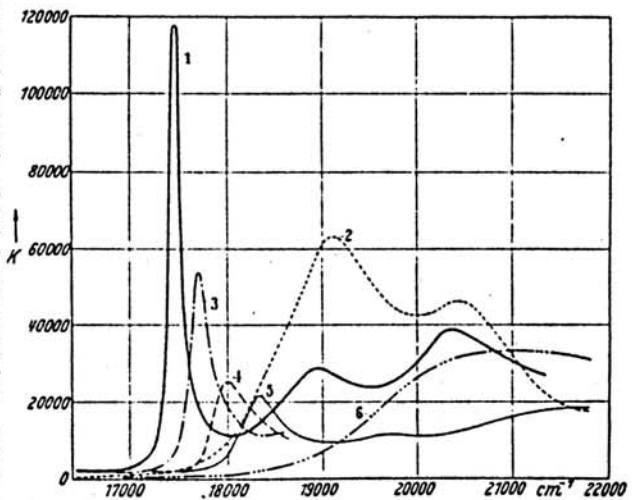
Daß es sich hier um Gleichgewichte handelt, folgt aus der Reproduzierbarkeit der Extinktion bei Veränderung der Konzentration und der Temperatur und aus dem Vorliegen von deutlichen Schnittpunkten der Absorptionskurven in bestimmten Konzentrationsgebieten. Die Viskosität ist auch bei den höheren Konzentrationen nicht merklich erhöht, was auf das Vorliegen kugelförmiger Teilchen deutet. Die Molarleitfähigkeit ändert sich in dem Konzentrationsbereich  $9 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  molar nicht, woraus folgt, daß es sich um Polymerisation der gleichnamig geladenen Farbstoffionen handelt, wie das von KORTUM<sup>2</sup> an anderen Farbstoffen wahrscheinlich gemacht wurde.

Die Verteilung des Farbstoffs zwischen Amylalkohol-Benzolgemisch im Verhältnis 2:3 einerseits und Wasser andererseits ergibt im Konzentrationsgebiet der alkoholischen Lösung von  $1,4 \cdot 10^{-6}$  bis  $5,3 \cdot 10^{-6}$  den Exponenten 2, während von  $8,0 \cdot 10^{-6}$  bis  $50 \cdot 10^{-6}$  der Exponent auf 1 geht. Bei den höher konzentrierten Lösungen liegt also in Alkohol-Benzol und Wasser das gleiche mittlere Molekulargewicht vor. Da im Alkohol-Benzol keine erhebliche Änderung des Absorptionsspektrums von  $\epsilon = 6,8 \cdot 10^{-7}$  bis  $8,7 \cdot 10^{-5}$  auftritt, im Gegensatz zu Wasser, zeigt sich, daß es optisch wirksame und unwirksame Polymerisationen gibt. Im Wasser werden die Bindekräfte der Polymerisation wahrscheinlich von den gleichen Elektronen der Kohlenwasserstoffreste besorgt, die auch die Absorptionsbanden verursachen, wodurch deren starke Veränderung erklärt wird. Im Alkohol dürfte es sich um Schwarmbildung durch die elektrostatischen Ladungen<sup>3</sup> handeln.

Beim  $\eta$ -Isocyaninchlorid, das lediglich in der konjugierten Kette zwischen den beiden Chinolinkernen eine Vinylengruppe weniger besitzt, sind zunächst die Erscheinungen die gleichen. Das Band der monomolekularen Form bei  $19130 \text{ cm}^{-1}$  sinkt bei Konzentrationen über  $10^{-4}$  ab, während das der bimolekularen Form bei  $20750 \text{ cm}^{-1}$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  steigt. Hier beginnt sehr plötzlich das Band einer ebenfalls viel höhermolekularen Form bei  $17460 \text{ cm}^{-1}$  schnell mit höherer Konzentration zu wachsen. Im Gegensatz zum Pinacyanol liegt hier das Band der hochpolymeren Form langwelliger. Der neue Elektronenübergang liegt so geschützt, daß das Band ungewöhnlich schmal ist und Fluoreszenz fast bei der gleichen Wellenlänge zeigt. Ferner haben diese neuen Makromoleküle die Eigenschaft, große

Mengen des Lösungsmittels zu immobilisieren, so daß die Viskosität bis zur Gelatinierung steigen kann.

Ersetzt man in  $\eta$ -Isocyanin einen Chinolinkern durch den Benzthiazolkern oder den Benzselenzolkern, so entstehen Farbstoffe, die bei höherer Konzentration ebenfalls ein neues, etwas breiteres Band und Gelatinierung zeigen. Mischt man  $\eta$ -Isocyanin mit einem dieser beiden Farbstoffe, so tritt nicht geometrische Überlagerung der beiden Banden ein, sondern ein neues, das, je nach dem Mischungsverhältnis in Lage und Breite, zwischen dem der beiden einzelnen Farbstoffe liegt, wie die beigegebenen Kurven zeigen.



Hieraus folgt, daß die an der Absorption beteiligten Elektronen zu einer neuen Einheit verschmelzen. Die kontinuierliche Veränderung von Lage und Halbwertsbreite kann nur dadurch erklärt werden, daß eine große Anzahl von Farbstoffmolekülen am Aufbau des absorbierenden Systems beteiligt ist.

Weiterhin scheint an der Entstehung des neuen Bandes Wasser beteiligt zu sein. Trocknet man den Farbstoff aus absolut alkoholischer Lösung zu einem dünnen Film unter Wasserausschluß ein, so erscheinen nur die breiten Banden des  $\eta$ -Isocyanins spektral etwas verschoben. Bei Zutritt von Wasserdampf tritt das neue Band auf. Umgekehrt kann das neue schmale Band, das beim Eintrocknen einer wässrigen Lösung deutlich, wenn auch verbreitert sichtbar bleibt,

<sup>1</sup> I. Z. angew. Chem. 50, 212 (1937). Vortrag München. Chem. Ges. 19. XI. 1936. — II. Naturwiss. 25, 75 (1937).

<sup>2</sup> KORTUM, Z. physik. Chem. 34, 255 (1936).

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. 50, 217 (1937).